

007095511

WPI Acc No: 1987-095508/198714

Related WPI Acc No: 1985-250952; 1986-327272; 1987-001321; 1987-058375;

1987-066510

XRAM Acc No: C87-039694

Producing gas contg. hydrogen from carbonaceous feedstock -  
by combination of partial oxidation, catalytic shift and pressure swing  
adsorption processes

Patent Assignee: IMPERIAL CHEM IND PLC (ICIL )

Inventor: PINTO A

Number of Countries: 016 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 217505	A	19870408	EP 86305831	A	19860729	198714 B
<u>JP 62048793</u>	A	19870303	JP 86186119	A	19860807	198714
AU 8660881	A	19870227				198716
ZA 8605843	A	19870209	ZA 865843	A	19860804	198718
US 4725381	A	19880216	US 86894113	A	19860807	198810
CA 1254749	A	19890530				198926
EP 217505	B	19901107				199045
DE 3675487	G	19901213				199051

Priority Applications (No Type Date): GB 845591 A 19840302; GB 8417016 A 19840704; GB 8417017 A 19840704; GB 8425508 A 19841009; GB 8513997 A 19850604; GB 8515392 A 19850618; GB 8519821 A 19850807

Cited Patents: A3...8824; EP 157480; No-SR.Pub; NoCits.; US 3986849

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 217505 A E 25

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

US 4725381 A 9

EP 217505 B

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Abstract (Basic): EP 217505 A

A gas stream (I) contg. at least 50 vol.% hydrogen is produced by (a) subjecting a carbonaceous feedstock (II) having H/C atomic ratio less than 2.2 (anhydrous basis) to partial oxidation with an oxygen/nitrogen mixt. contg. 15-35% oxygen, i.e. air or oxygen enriched or depleted air, to produce a crude gas (III) contg. hydrogen, carbon oxides and nitrogen; (b) subjecting (III) to catalytic shift reaction with steam, to convert CO to CO<sub>2</sub>, under conditions to produce a resultant shifted gas (IV) having, by vol., nitrogen content at least 10 times the carbon monoxide content, and ratio hydrogen: (nitrogen + carbon monoxide) 0.5-1.5; (c) cooling (IV) to condense any excess steam, and produce raw gas stream (V); (d) subjecting (V) to a pressure swing adsorption (PSA) process to separate carbon oxides and nitrogen, in such manner that, in the adsorption stage, adsorption is continued so that nitrogen break-through into the unabsorbed, hydrogen-contg. prod. steam occurs, and the prod. stream (I) contains at least 50 vol.% hydrogen and 0.5-40 vol.% nitrogen.

USE/ADVANTAGE - (I) is of use for hydrogenation reactions, or, when contg. an appropriate amt. of nitrogen, for ammonia synthesis. The method avoids the use of high purity oxygen and the air separation plant of previous processes. Fuel value of waste gas from the PSA system, although low, can be recovered, e.g. by catalytic combustion and an energy-balanced process may be obtnd.

1. A process for producing hydrogen from a carbonaceous feedstock to partial oxidation with an oxygen/nitrogen mixt. containing 15 to 35% oxygen and selected from air, oxygen-depleted air and oxygen-enriched air, so as to produce a crude gas containing hydrogen, carbon oxides, and nitrogen; (b) subjecting the crude gas to

catalytic shift reaction with steam to convert carbon monoxide to carbon dioxide, the proportions of the reactants, and the process conditions, in the partial oxidation and shift stages being such that the resultant shifted gas stream has a carbon monoxide content under 4% by volume on a dry basis, a nitrogen content at least 10 times the carbon monoxide content by volume, and a volume ratio of hydrogen to nitrogen, plus carbon monoxide, of not more than 2.5; (c) cooling the shifted gas stream to condense any excess of steam to produce a raw gas stream; and (d) subjecting the raw gas stream to a pressure swing adsorption process to separate carbon oxides and nitrogen therefrom, -said pressure swing adsorption process being conducted such that, in the adsorption stage, adsorption is continued so that nitrogen break-through into the unadsorbed, hydrogen containing, product stream occurs, whereby the product gas stream contains nitrogen and at least 50% by volume of hydrogen; -characterised in that said carbonaceous feedstock has a hydrogen to carbon atomic ratio, on an anhydrous basis, of less than 2; said shifted gas has a volume ratio of hydrogen to nitrogen, plus carbon monoxide, in the range 0.5 to 1.5; and said product gas stream contains 0.5 to 40% by volume of nitrogen. (11pp)

Abstract (Equivalent): US 4725381 A

A gas mix contg. at least 50% hydrogen is produced by subjecting a carbonaceous feedstock with a hydrogen to carbon ratio below 2.2 to partial oxidn. to give a crude gas contg. hydrogen, carbon oxides and nitrogen.

After sulphur removal the gas is subject to catalytic shift reaction at 230-280 deg. C using a supported copper catalyst. This gives a gas contg. below 1% carbon monoxide and a hydrogen to nitrogen plus carbon ratio of 0.5-1.5. Finally the cooled gas is subjected to pressure swing adsorption to give a prod. contg. at least 50% hydrogen and 0.5-40% nitrogen.

ADVANTAGE - The process provides a gas suitable for use e.g. in hydrogenation reactions or if the nitrogen content is high, in ammonia synthesis. (9pp)c

Title Terms: PRODUCE; GAS; CONTAIN; HYDROGEN; CARBONACEOUS; FEEDSTOCK; COMBINATION; OXIDATION; CATALYST; SHIFT; PRESSURE; SWING; ADSORB; PROCESS

Derwent Class: E36; H04; H09

International Patent Class (Additional): B01D-053/04; B01J-000/00; C01B-003/48; C10J-003/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-A02; E32-A01; H09-C; N06

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C101 C550 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N411 N441 N515 N523 Q419  
R01532-P

Derwent Registry Numbers: 1532-P

Specific Compound Numbers: R01532-P

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-48793

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 10 J 3/00

識別記号 庁内整理番号  
7433-4H

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称	水素含有ガス流の製造方法	
⑮ 特許出願日	⑯ 出願日	⑰ 优先権主張
C 10 J 3/00	昭61-186119 昭61(1986)8月7日	⑱ 1985年8月7日 ⑲ イギリス(G B) ⑳ 8519821
㉑ 発明者	㉒ 発明者	㉓ 伊藤・アル・ウイン・ピント
㉔ 出願人	㉕ 出願人	㉖ インペリアル・ケミカル・インダストリー
㉗ 代理人	㉘ 代理人	㉙ 湯浅恭三 外5名

明細書

1. [発明の名称]

水素含有ガス流の製造方法

2. [特許請求の範囲]

(1) (a) 無水基準での水素：炭素原子比が2.2よりも小さい炭質原料を、空気、酸素低減空気、及び酸素富化空気から選択される酸素含量1.5～3.5%の酸素／窒素混合物を用いて部分酸化に付して、水素、炭素酸化物類及び窒素を含む粗ガスを作り、

(b) この粗ガスをストームとの接触ノット反応で付して一酸化炭素を二酸化炭素に変え、

上記部分酸化及びノット反応両段階における反応体の割合及び反応条件は、得られるノット反応ガス流が、

一酸化炭素含量が少なくとも1.0倍(容積基準)

であることを特徴とする。

(c) 過剰のストームを凝縮するためにシフト反応済ガス流を冷却して、原料ガスを作り、そして

(d) この原料ガスを圧力変動吸着処理に付して原料ガスから炭素酸化物類及び窒素を分離する、各工程からなり；

かつ圧力変動吸着処理は、その吸着段階において、水素を含む非吸着生成ガス流中の窒素漏出が生じることにより、その生成ガス流が少なくとも10容積%の水素及び0.5～4.0容積%の窒素を含むようになるまで吸着を継続するように、実施されることを特徴とする、少なくとも10容積%の水素を含むガス流の製造方法。

(2) 炭質原料が無水基準で0.4～1.8の範囲内の水素：炭素原子比を有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

本発明は、以下の如きである。

本発明は、以下の如きである。

- (5) 部分酸化段階における反応体の割合及び反応条件は、粗ガスが少なくとも $10\%$ の水素及び一酸化炭素の合計含量、 $3.0 \sim 6.0$ 容量%の範囲内の窒素含量を有するようなものである特許請求の範囲第1～4項のいずれか一つに記載の方法。
- (6) 部分酸化段階における反応体の割合及び反応条件は、粗ガスが $1.0 \sim 3.0$ 容量%の炭素酸化物類合計含量を有するようなものである特許請求の範囲第1～5項のいずれか一つに記載の方法。
- (7) ソフト反応段階前に粗ガスから硫黄化合物類を除去する特許請求の範囲第1～6項のいずれか一つに記載の方法。
- (8) 部分酸化及びソフト反応両段階における反応体の割合及び反応条件は、得られる原料ガスが $0.6 \sim 1.4$ の範囲内の水素：(窒素+一酸化炭素)容量比を有するようなものである特許請求の範囲第1～7項のいずれか一つに記載の方法。
- (9) 圧力変動吸着段階を $2.5 \sim 5.0$ 絶対パールの範囲内の吸着器入口圧力で実施し、圧力変動吸着からの廃ガスを触媒作用で燃焼させ、その燃焼生

から、メタン化反応により、または液体窒素での洗浄により精製する。

そのような製法の一欠点は、原料との反応のために使用される高純度酸素を作るのに必要とされる空気分離プラントのコストである。例えばアンモニア合成ガス製造の場合のように、生成ガス中に窒素を含めたい場合には、これは空気分離プラントから得られたものであった。

炭質原料との反応のための高純度酸素の代りに空気を用いること（例えば「エヤ・モード」部分酸化法）も探索されてきている。しかし、そのようなエヤ・モード部分酸化法で作られるガスは、高割合の水素を含むガス流の経済的製造のために用いるには窒素含量が大き過ぎると従来は考えられていた。むしろそのようなエヤ・モード部分酸化法は、ガススターイン用の「クリーン」ガスを得るために開発されたものである。

或物でタービンを駆動させて、酸素・窒素化合物及び（または粗ガスを圧力変動吸着器入口圧力以上の圧力まで圧縮するための動力を供給する特許請求の範囲第1～8項のいずれか一つに記載の方法。

#### 3. [発明の詳細な説明]

本発明は、2以下の要素：炭素原子比を有する石炭または重質油のような炭質原料から、少なくとも $10\%$ の水素を含む水素流の製造に関する。そのようなガス流は、水素化反応に用いられ、また適切な割合の窒素を含む場合にはアンモニア合成ガスとして使用される。

そのようなガス流は、普通、炭質原料を、高純度酸素（及ぶ多くの場合スチーム）と反応させて水素及び炭素酸化物類を含む粗ガスを生成させ、次いでその粗ガスをスチームとの接触シリフト反応に付して一酸化炭素を二酸化炭素に変えそれと同時に追加量の水素を生成させるにより作られる、次いで過剰のスチームを除去してから、シリフト反応後ガスを液式二酸化炭素洗浄処理に付して

吸着生成ガス中の窒素をある程度まで漏出させるようにPSA法を実施するならば、可成りの割合の窒素を含んでも重大な不効率を生じさせないことが判明した。その結果として、最初の炭質原料の反応を、空気、または中度に燃素を富化しただけの空気（あるいは酸素低減空気であってもよい）を用いて実施できる。PSA装置からの廃ガス流は極めて低い熱潜量であるが、その燃料価は、例えは触媒を用いての燃焼により回収することができる。エオキギーを平衡させた工程を設計することが可能である。

従つて、本発明は、

- (a) 無水基準時の水素：炭素原子比が $2.2$ よりも小さい炭質原料を、空気、酸素低減空気、及び酸素富化空気から選択される酸素含量 $1.5 \sim 3.5$ %の酸素、窒素化合物を用いて部分酸化に付して、

前体の割合及び反応条件は、想られるソフト反応ガス流が、

一酸化炭素含量の少なくとも10倍(容積基準)の二酸化炭素量と、

0.5～1.0の範囲内の水素：(窒素+一酸化炭素)容積比と、

を有するよきなものとし、

(c) 通常のステームを発酵するためにソフト反応ガス流を冷却して、原料ガスを作り、そして

(d) この原料ガスを圧力変動吸着処理に付して原料ガスから炭素酸化物類及び窒素を分離する、各工程からなり；

かつ圧力変動吸着処理は、その吸着段階において、水素を含む非吸着生成ガス流中の窒素漏出が生じることにより、その生成ガス流が少なくとも50容積%の水素及び15～40容積%の窒素を含むよきなる吸着を達成するように、実施されることを特徴とする、少なくとも50容積%の水素を含むガス流の製造方法：

を提供する。

ル程度まで高いのが好ましい(例えはルルギ法、チキサコ法、シエル法、またはシエル・コノバース法のように)。別法として、部分酸化工程での使用圧力が PSA 入口圧力よりも低い場合には、粗ガス(あるいはソフト反応残ガス)を好ましくは予備精製後に圧縮することもできる。

炭質原料と酸素/窒素混合物との反応は、少なくとも10容積%の水素及び一酸化炭素合計含量及びそれより容積%の窒素含量(両者とも乾燥基準)を有する粗ガスを用いるよき反応条件及び反応体積で実施して、適度な量の PSA 精ガスの生成を回避するのが好ましい。粗ガスは乾燥基準で10～30容積%の炭素酸化物類(すなわちCO 及び CO<sub>2</sub>)含有を有するのが好ましい。所望組成の粗ガス流を得るために必要となる量の、少なくとも反応法中の熱量を供給する熱力学的

機質原料と酸素/窒素混合物との反応は、多様な方式で実施できる。最も好適には、その反応は、通常、ガス化剤として高純度の酸素を用いて実施される方法を「ニア・モード」の改変した方法である。そのような方法の例は下記の会社からの実施契約の下に利用できると考えられる。

シエル及びテキサコ(両方とも重質油燃料を使用)、コンバース・トツエック、ブレノフロ、シェル・コンバース、ルルギ、BGC/ルルギ、ティキサコ、オースター・オイラー、ウインクラー、U サス、及びウエスタンガハウス社(すべて石炭原料)。例えはオイルシェール、バイオマス、種々の魔材(例: タイヤ)を用いるその他の改変法を採用することもできる。炭質原料は、無水基準で4～19の範囲内の水素: 炭素原子比を有するのが好ましい。

そのような部分酸化法は、通常は触媒を用いず、500～2300°C 程度の温度及び反応器の設計形式に応じて、100絶対パールまでの圧力で実施される。圧力は PSA 入口圧力よりも10バ

ットもよく、あるいは15容積%以上の酸素含量を有する酸素低減空気であつてもよい。

炭質原料と酸素/窒素混合物との反応後、粗ガスをステームとの接触シフト反応に付して、一酸化炭素を二酸化炭素に変え、それに伴なつて追加量の水素を生成させる。粗ガス中の微量不純物、例えは硫黄化合物、はとり、炭素、タール、シアノ化水素、窒素酸化物等は量ましくはソフト反応前に、あるいは余り好ましくはないがソフト反応後で除去される。かかる予備精製は異法で実施しうる。

触媒(接触)ソフト反応は、広義に分類した二つの方式のいずれかによつて実施できる。まず、例えば粗ガスを-10°C以下の温度でメタノールと接触させることにより、硫黄及びいずれかの他の種複素の完全除去を以て、反応物が得られる。

2 ~ 4 容量%の範囲の出口一酸化炭素含量を一段で与える；

「低温法」：普通は、金属銅、酸化亜鉛及び一種またはそれ以上の難還元性酸化物（例：アルミニウム、クロミア）からなる触媒上で、190 ~ 230 °C の範囲の入口温度及び 250 ~ 300 °C の範囲の出口温度を用い、乾燥基準で 0.1 ~ 1.0 容量% の範囲内、特に 0.5 容量% 以下の出口一酸化炭素を与える。

「組合せ法」：まず高温シフト法を行ない、間接熱交換により冷却した後に低温シフト法を行なう。所望ならばいずれかのシフト段階を再分割して中間に冷却を行なうことができる。

「中間温度法」：250 ~ 325 °C の範囲内の入口温度及び 400 °C 以下の出口温度を用い、適切な処方の担持銅触媒を用いることができる。出口一酸化炭素含量は典型的には乾燥基準で 2 容量% 未満である。

第 2 に、シフト段階前に硫黄除去を行なわない場合、あるいは、硫黄化合物のうちのあるもの、

それを精製するために冷却されている場合には、シフト反応段階における温度は入口から出口に向けて上昇するのが好ましい。

どのような形式のシフト反応段階が採用される場合でも、部分酸化反応段階から出て来る粗ガスの高い窒素含量は、熱水との接触により、シフト反応に必要とされるステームの大部分（たとえ全部でなくとも）を添加できるようにする。

シフト反応後にガスを、多くの場合は間接熱交換により、しかし好ましくは少なくとも一部は水との直接の接触により冷却して、シフト反応段階へ供給される粗ガスの加温のために適した熱水流を作る。幾分かの冷却をなすためのそのような水との直接接触の後に、シフト反応後ガスは、過剰のステームを液体水の形に凝縮するために、間接熱交換によつてステームの露点以下にまで冷却さ

れれば硫化水素を除く例えは吸収液での処理を行なうか、その他の硫黄化合物、例えは硫酸カルボニルの除去が不完全になされるにすぎない場合（もしそうしなければ硫黄活性があり、いわゆる「ダーティ」な状態にある）、粗ガスをコバルト・硫化モリブデン触媒と接触させることからなるシフト反応法を用いることができる。その入口における温度は典型的には 200 ~ 350 °C の範囲であり、出口温度は入口温度よりも 50 ~ 100 °C 高い。その出口一酸化炭素含量は、典型的には、乾燥基準で 0.5 ~ 4 容量% である。

上記の種々の入口及び出口温度は、断熱式シフト触媒床に関するものである。しかしながら、エネルギー回収の面からは、かかる接触シフト反応は、冷媒、特に加圧水との間接熱交換で実施するのが好ましい。従つて、触媒は水に包囲された管中に配置するか、逆に管中に加圧水を通してその管を触媒で包囲するようできる。そのようなシフト反応段階の詳細は欧州特許第 157480 号明細書に記載されている。粗ガスがシフト反応前に

硫するものが好ましい。

P S A 段階へ供給される原料ガスは、それを処理する P S A 段階の能力に応じて（例えシリカゲル水吸着部分を備えた結果の能力として）、数容積%までの水蒸気を含んでもよいことがある。しかし、一般的には、原料ガスの水蒸気含量は 1 容量% 以下であるべきである。

原料ガス中の水蒸気（窒素 + 一酸化炭素）の容積比は 0.6 ないし 1.4 の範囲であるのが好ましい。また窒素 + 一酸化炭素の容積比は少なくとも 2.0 であるのが好ましく、2.0 ほどの高い値であるのもよい。さうの高い値の容積比でも使用することができるが、そのような比を達成するには一層コスト高になる。一酸化炭素含量は、乾燥基準で、典型的には 4 容量% 以下、特に 1 容量% 以下さらには 0.5 容量% 以下である。これらの一般化

元より、P.S.A. 装置において窒素よりも一酸化炭素に対してはるかに強い親和性を示すモノキュラーラーープを使用しなくとも、1000 容量 ppm 以下、特に 100 容量 ppm 以下の二酸化炭素含量をもつ水素製品流を得ることが容易である。

原料ガスはメタンを含んでよく（一般的にはメタンを言む）、しかしメタンの含量は乾燥基準で 2 容量% 以下であるが好ましい。なんとなれば一層高いメタン含量は出発原料が有効に利用されないことを示すものであり、またエネルギー平衡化工程プロセスに対して不必要に高い燃焼熱量の発ガスをもたらすからである。

原料ガス中の窒素は、空気、酸素強化空気または酸素低減空気をその原料ガスの製造に使用することに由来するものであるので、原料ガスはアルゴンのような不活性ガスをも含むことになる。メタンとそのような不活性ガスとの一部分または全部は、P.S.A. 段階において除去されようが、いずれにしても製品の水素流中における不純物としてのそれらの存在は、通常は許容されうる。

並流圧力平衡化（好ましくは多床）、

並流部分減圧（随意）、

向流減圧、

バージ（随意）、

再加圧。

P.S.A. 装置では少なくとも 4 床を用いるのが好ましい。多面（多床）圧力平衡化を行ない、かくして水素製品回収を増加するには少なくとも 8 床用いるのが好ましい。さらに好ましくは少なくとも 10 床を使用する。

下記の好ましい P.S.A. 装置は、従来提案されたものと、本発明が新規とする相違において、主

原料ガスは、一酸化炭素以外に二酸化炭素をも含む。原料ガス中の二酸化炭素の量は、典型的には、乾燥基準で、1.0 ~ 5.0 容量% の範囲である。「窒素 + 一酸化炭素」：二酸化炭素の容量比は、1 ないし 5、特に 1.3 ないし 4 の範囲であるのが適当である。若干の場合には、ソフト反応済ガスから P.S.A. 段階前に慣用の湿式法によって二酸化炭素を部分的に、例えは 1 ~ 5 容量% の含量まで、除去するのが望ましいことがある。そのような場合には、「原料ガス中の窒素 + 一酸化炭素」：「二酸化炭素」の容量比は、それに相応した高い値になる。二酸化炭素は P.S.A. 段階において実質上完全に除去される。

P.S.A. 装置は米国特許第 3,430,418 号、同第 3,564,816 号、同第 3,986,849 号、欧州特許第 1,574,830 号、同第 1,788,333 号、及び同第 1,833,589 号明細書に記載されるような形式のものであつてよい。P.S.A. 装置においては、各床が順次に下記工程に付されるのが好ましい。

吸着、

ている床に入る原料ガスの圧力は 2.5 ~ 5.0 絶対パール、特に 3.0 ~ 4.0 絶対パールの範囲であるのが好ましい。吸着工程中に原料ガスは特定の床の入口に供給され、製品ガスは床出口から取り出される。吸着工程中の床内では、水素よりも容易に吸着されるガスが吸着剤に吸着される。最も容易に吸着される成分、水蒸気及び二酸化炭素は、吸着剤がこのような成分で飽和されそれと共に吸着前線が床の出口へ向けて移動するようになるまで、床入口で最も近い部分において吸着される。吸着工程は、二酸化炭素吸着前線が床出口に達する前に終了される。中間吸着性をもつ成分、すなわちメタン、窒素、一酸化炭素及びアルゴン等も床内で吸着されるが、それらの吸着前線は一般に二酸化炭素及び水蒸気の吸着前線よりも床出口に近い。

本発明の方法において、吸着工程は水素吸着の

本発明の好ましい P.S.A. 装置は、従来提案され

たものと、本発明が新規とする相違において、主

品の組成は時間と共に著しく変動する。吸着工程の全体にわたって積分すると、非吸着製品は、水素化用ガス製造の場合には0.5～4.0質量%、特に1～1.0質量%の窒素含量を有し、またアンモニア合成ガス製造の場合には2.0～4.0質量%、特に2.4～3.0質量%の窒素含量を有する。これとは対照的に、工業用水素の製造に用いられる従来のP.S.A法においては、非吸着製品流は典型的には9.99%以上の水素を含み、また吸着工程中の非吸着製品の組成の変動は実質的でない。本発明においては、非吸着製品の水素含量は、吸着工程の開始時に相対的に低くなることが多いが、この理由は、好ましい操作モードにおいては、床が予め窒素含有ガスで向流式にバージされまた製品ガス流で向流式に再加圧されており、従つてその出口端部において比較的高い窒素負荷を有するからである。吸着の開始時に、床の出口端部におけるかかる窒素が非吸着製品流中へ吹き抜われるからである。吸着を続けると、非吸着製品は、窒素漏出が起こるまで、実質的に水素のみになる。

二酸化炭素（及びもし存在するならばメタン）を実質上完全に除去すること、及び窒素（及びいかんかのアルゴン）を除去して（全吸着工程にわたり積分したときに）非吸着製品が所望の純度を有することにする。帶域(b)を去るガス中にメタンが存在するならば、それは帶域(c)で実質上完全に除去される。吸着工程の終了時点で、帶域(c)はまだ床中にとどまるのに充分な長さであり、すなわち二酸化炭素またはメタンは実質上全く床から出ず、次の並流圧力平衡化及び並流減圧中にバージガスを与える。

好ましいP.S.A装置においては、吸着工程が、ある特定の床において所望の程度まで進行した後、その床中の圧力は一またはそれ以上の圧力平衡化工程によつて低減されるが、それらの圧力平衡化工程においては、吸着を終了した床の出口からのガスがその床から並流式に放出され、そして減

かかる空素漏出は、（吸着工程の全体にわたり積分された）非吸着製品の窒素含量が所望のレベルになるまで続けられる。

非吸着製品の組成を均一化するには、非吸着製品をその中に供給されるバッハー容器を使用すること、及び／またはいずれの時点においても吸着を受けているが、相互に相がずれている複数の床を有するP.S.A装置を使用すること、が好ましい。

吸着工程の終了時に床は下記の三つの帯域(a), (b), (c)を含む。

- (a) 吸着質として主に二酸化炭素を含む帯域；
- (b) いくつかの二酸化炭素を含み、しかし一酸化炭素及び窒素（もし原料ガス中に存在すれば、メタン及びアルゴン）で部分的に負荷された帯域；
- (c) 二酸化炭素を僅めてわずか含むが、帯域境界から床の出口へ向かつて次第に減少する濃度の一酸化炭素及び窒素で負荷された帯域。

帯域(c)は、原料ガス中にメタン及びアルゴンが存在するときには、これらのメタン及びアルゴンをも含むことがある。この帯域(c)の主たる機能は、

吸着器内に空隙ガスの形でまだとどまっている非吸着ガスの回収が可能となる。この圧力平衡化工程により、三つのすべての帯域(a), (b)及び(c)の吸着前線が床出口の方へ移動させられるが、上述のように帯域(c)の長さは実質的に維持される。

前述の特許文献中に述べられているように、またはそれ以上の圧力平衡化工程を使用できる。

圧力平衡化工程（1またはそれ以上）の後、床を減圧に付す。P.S.A操作サイクル中でバージ工程を用いる場合には、この減圧は、まず中間圧力レベルまでは並流式として別の床へ供給するためのバージガス流を与えるようにしてある。この場合には並流減圧は二つの圧力平衡化工程之間で実施してもよい。そのような並流減圧は三つのすべての帯域の主前線及びそれぞれの帯域の尾部を床の出口の方へさかに前進させるが、帯域(c)は床

素を高めている。ならくなれば、政治サイクルの終了時半の波音帶中の元素は圧力平衡化によって全く別な次へ移されてしまつており、また帯域D中の空素は圧力の低下、及び二酸化炭素の前述による置換の結果として駆逐されるからである。

圧力平衡化後及び（もし実施するならば）並流減圧の後、床は向流減圧に付され、その床中の圧力は入口端からのガスの放出により最低のレベルまで低減される。この工程によって吸着剤からの吸着ガスのほとんどのものが脱着がなされて、これにより旋ガス流が作られる。向流減圧において低減される圧力のレベルは大気圧であつてよいが、所望ならば、それよりも高いても、あるいは低くても（真空ポンプの使用により）よい。好ましい方法においては、最終的な最低圧力は 1 絶対パール以上、特に 3 ~ 5 絶対パールの範囲内である。最高圧力（すなわち吸着工程中に吸着器へ供給される原料ガスの圧力）：最低圧力の比は、好ましくは 8 ~ 25、特に 10 ~ 15 の範囲である。向流減圧工程において、三つのすべての背城の前線は

圧力平衡化工程中の別の床の出口から放出されるガスからなるものでよい。この工程において、床出口に最も近い蓄槽は、圧力平衡化を受けつつある別の床から出される相対的に環素に富むガスと平衡化される。圧力平衡化を受けているある床からのガスを用いての再加圧中または再加圧後、その床を改善工程を受けている別の床からの非改善製品ガス流の一部で逆流式に再加圧する。再加圧を受けている床の出口へのかかる製品ガスの供給は、圧力平衡化を受けている床からのガスの供給の間中ならびにその供給が停止された後にも繼續して、P.S.A.装置からの製品ガスの流質が全体として等温と共に余りに変動しないようにするのが好ましい。別法として、あるいはさらによると追加的に、再加圧用の製品ガスの供給は製品ガス貯留容器からなされてもよい。前述ならば、改善工程の初期

宋人曰「方以道之，德以行之。」

前述減圧後、好みしい想定の方法においては、床をバージ工程へ付すことができる。かかる工程では、その床には上記のような並流減圧を受けている別の床からのガスが向流式で供給される。そのようなバージによって、三つ帯坡は床の入口の方へさらにもどされ、二酸化炭素及び窒素がさうして床入口を介して運び去られ、これにより床のバージがなされる。かかるバージ工程中に、床の出口端はそのバージに使用されているガスから可成りの量の窒素を剥着し、その結果として帯坡(C)の前線の尾部は床の入口の方へもどされ、これにより、次の剥着サイクル中の二酸化炭素の微量漏出のおそれを低減させる。

向流凍圧工程の後及びバージ工程（もし実施するならば）の後、床を再加圧に付する。再加圧は向流式に行なわれるので、残留する諸帯域の前線は入口の方へ移動する。再加圧は一段階またはその以上の段階で実施してよく、それに用いられるガスは、吸着工程を終了し、従つて前述のような

了時には、床は、吸着工程を再び受けうる状態にある。

以下に説明するように、若干の場合には、PSA装置からの廃ガスを使用する前にその廃ガスから二酸化炭素を除去するのが望ましいことがある。PSA装置は二つの廃ガス流を与えるように運転することもできる。その一つは二酸化炭素に富むものであり、他のものは、二酸化炭素に乏しく、そしてPSA段階により原料から分離される可燃性成分（すなわち、一酸化炭素、メタン及び水素）の大部 分を含むものである。二酸化炭素に富む廃ガス流と二酸化炭素に乏しい廃ガス流とを与えるPSAは、前記欧洲特許第178933号明細書に記載されており、その方法は、二つの減圧一昇ガス段階を含んでおり、その第1の段階は中間の廃氷流まで（好ましくは該沸式）が抽出であり、

の燃焼前にそれから二酸化炭素を除去するのが望ましい場合には、そのような二つの廃ガス流を与えるP.S.A.法を使用し、二酸化炭素に乏しい廃ガスのみを燃焼に付すことができる。別法として、単一の廃ガス流を与えるP.S.A.法を用いることもでき、必要ならば、燃焼前に(以下説明するように)それから二酸化炭素を除去してもよい。

P.S.A.段階において使用される吸着剤は、種々の活性炭、ゼオライト及びシリカゲル等の市販材料から選択でき、それらについてのガス吸収データは公表されており、また吸着専門業者から入手できる。ゼオライト類の中でも、細孔径が5オンストロームまたはそれ以下のもの(例えばカルゾウムゼオライトA)は、関与する分子の小寸法に鑑み一般的に有用である。窒素と比較して一酸化炭素を実質的に多く(例えば10倍以上)吸着するモレキユラーシーブ(例えばモルデナイトあるいは $\text{Na}_2\text{Ca}_X$ )は本発明に有效であるけれども、通常はこのようなものは必要とされない。

本発明の好ましい態様において、P.S.A.廃ガス

%の範囲内にあることを意味するものとする。従つて、燃料ガス、ステーム及び電気を少量移入して酸素/窒素混合物コンプレッサーのための追加動力とすること、あるいはタービンでより駆動した発電機で生じた電気の移出は、本発明の範囲から排除されるものではない。実際、水ポンプのような補助設備装置のための動力を供給するために、そのような電気移出を行なうように工程条件をとのえることは多くの場合に好ましい。

本発明の好ましい一態様においては、P.S.A.廃ガス、及び/またはその燃焼のために用いられる空気は、燃焼前に熱水流との接触により飽和される。

P.S.A.廃ガスは、比較的低い燃料価、典型的には300 BTU/scf(1.1 MJ·m<sup>-3</sup>)以下を有する。特に二酸化炭素が燃焼前に廃ガスから除去されない場合は、20~100 BTU/scf

は、その燃料費回収のためにさらに処理される。この処理はタービンでの燃焼及び燃焼生成物の強張により行なうのが好ましく、そのタービンにより本発明方法で用いられる一またはそれ以上の機械を駆動できる、さらに詳しくは、原料ガス中のメタン及び一酸化炭素の合計含量が燃焼基準で2容量%以下であるときには、そのようなタービンの出力は、部分酸化反応段階で用いられる酸素/窒素混合物のためのコンプレッサーの必要動力にはほぼ匹敵するようなものとなりうる。P.S.A.廃ガスのエネルギー含量は、当然、採用されるシフト反応進行度に依存することになる。なんとなればシフト反応の進行度は、P.S.A.廃ガスの一酸化炭素含量、製品ガス流の水蒸気含量、及び廃ガス圧力に影響を与えるからである。例えば製品ガスを圧縮するために、廃ガスの燃焼からの一層大きな出力が必要とされる場合には、工程条件を、一層高い廃ガス完全量を与えるように調整できる。ここに動力の出力及び需要に関して「ほぼ匹敵する」とは、動力出力が動力需要のプラス・マイナス10

燃焼はP.S.A.廃ガスと空気(その一方または両方が水蒸気で飽和されているのが好ましい)の混合物を、担持された白金族金属のような触媒上に通すことによつて実施できる。若干の場合には、燃焼前に廃ガスから二酸化炭素を除去するのが望ましいことがある。これは混式二酸化炭素除去法により行なうことができ、これを行なうと燃焼に供されるガスの加温を併せて行なうことができる。混式二酸化炭素除去及び/または燃焼に先立つて、P.S.A.廃ガスを加温しなければならないことがある。また、燃焼で用いられる空気も通常は圧縮される必要がある。そのような空気を用いられるコンプレッサーは廃ガス燃焼生成物によつて駆動されるタービンから動力を受けるのが好都合である。部分酸化反応段階で使用される酸素/窒素混合物の圧縮に必要な動力と、P.S.A.廃ガスの燃焼により供いられる子灰粒の寸法は、燃焼の

を選擇するのが好ましい。前述のように、P.S.A.廃ガス及び／または燃焼用空気を加温する方が望ましい。この加温は、タービン通過後の燃焼生成物との熱交換により加熱された高圧水を用いて実施できる。

前述のように、P.S.A.法の一態様においては、中間圧力の、二酸化炭素に乏しい廃ガス流が得られる。この本のは燃焼に直接に使用できるので、燃焼前の廃ガスの圧縮の必要性及び／または廃ガスからの二酸化炭素除去の必要性がない。

別法として、あるいは追加的に、P.S.A.廃ガスの燃料価は、粗ガス発生工程において使用される空気、スチームまたは炭化水素原料の予熱に利用できる。

本発明を添付図により説明する。この添付図は、初期の石炭と空気との反応、熱回収を伴なうシフト反応、水素製品流（すなわちアンモニア合成ガス）及び廃ガス流を与えるための原料ガスのP.S.A.分離、及び廃ガスからの接触燃焼による動力回収を含む組合せ方法工程のフローシートである。

混器30に入る。ここで粗ガスは、ライン34を経て加湿器へ供給されてその中の充填材内を下向きに流れる熱水流と、接触する。加湿緩和されたガスは、ライン36を経て加湿器を去り、次いで場合により（任意に）ライン38を経て供給される別のスチームと混合される。

得られた高温ガススチームガス混合物は、典型的には0.3ないし0.6のスチーム：ガス容量比、150～250°Cの温度、及び2.5～5.0絶対バールの圧力を有し、次いでこのものは熱交換器40で予熱され、そしてガス式シフト反応器42へ供給される。このシフト反応器42へ供給される。このシフト反応器では、耐圧外殻中の水で包囲された複数の管の中のシフト触媒（担持銀触媒）が配置されている。シフト反応器42では、シフト反応は、典型的には乾燥基準で0.1～1容積%の副生二酸化二硫化水素を含む230～280°C

との反応工程にて、熱交換器及び塔30相対バールの圧力の空気流は、それぞれライン13・及び12を通して、流動床式ガス化器14へ供給される。このガス化器は部分酸化が生じさせるために約100°Cで運転される。粉末灰はライン16を通してガス化器14から除かれ、また二酸化炭素、水蒸、メタン及び窒素を含む粗ガスはライナ18中でスチームを発生させることにより冷却される。この粗ガスは、（図示してないが）さらに関却され、スクライヤー20中で樹脂分を除去され、そしてコンプレッサー22で2.5～5.0絶対バール（例えば30絶対バール）まで圧縮される。この圧縮されたガスは次いでカラム24へ送られる。このカラムでガスは荷メタノールと接触されて、二酸化炭素、硫化カルボニル、硫化水素及びその他の硫黄化合物がそれから除去される。そのメタノールは第2のカラム26で再生される。このカラムの底部廃ガス流は硫黄回収プラント（図示せず）へ供給される。一方精製粗ガスはカラム24からライン28を経て塔32の上部（加

シフト反応循環ガスは次いで熱交換器40及び44で冷却され、塔32の下部充填除塵域46へ送られる。ここでガスは、ライン48から供給される冷水と接触する。得られる除湿ガスはライン50により除湿器46を去り、冷却器52においてスチームの露点以下にまで冷却され、キャッチャガツト54へ送られる。ここでは液体水が分離され、ライン56を経て除去され、乾燥ガスが頂部から取り出され、P.S.A.装置58へ送られる。

P.S.A.装置58は、二酸化炭素を強く吸着し、水素をならえ吸着するとしても強めに強く吸着し、そして窒素、一酸化炭素、メタン及びアルゴンを少なくとも部分的に吸着する吸着剤、例えば活性炭またはモンキユウカーボンの複数種を含む。P.S.A.装置は、再生下にある（すなわちページされ再加圧されている）床、及び圧力平衡化及び減圧による上述の諸処理を受けて、水素、ないし公

せず)へ送出される。またさらにはガス流はライン5を経て送出される。

窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、トランジ、アレゴン及びいくつかの水素を含むS.A.ガスは、ライン6-2を通じコンプレンサー6-4へ送られる(そのガス圧力が既に充分に高くなっている場合)。次いでライン6-6を通じ(ライン6-6は示されていないが加湿器を含んでいてもよい)、接触(触媒式)燃焼器6-8へ送られ、ここから熱ガスがガスバーピン7-0へ供給される。タービン7-0は、空気をガス化器1-4(ライン1-2及び燃焼器6-8(ライン7-0)へ供給する空気コンプレンサー7-2のための動力を与える。タービン7-0はコンプレンサー2-2及び6-4のための動力を与える。追加動力は電気モーター7-6によつて与えられる。

方法工程の水系は、ライン5-6を通じキャビネット5-4の廃生成物の冷たい凝縮水、及びライン8-0を通じ補充水を受ける。この混合物はポンプ8-2及びライン8-4を通じ冷水流中へ供給され、次いでライン4-3を通じ塔1-4の下部充填部

を経て、ポンプ7-0及び8-0、カラム2-4及び2-6中のメタノール吸収剤のための循環用ポンプ(図示せず)のような小型機械のための動力を供給する交流発電機を駆動するタービン1-0-4へ供給される。前述のように、希望ならば、ボイラー1-8で発生したスチームの一部を、(好ましくはそれをタービン1-0-4で圧力降下させた後)ライン5-9を通じ、塔1-2の上部からの粗ガスへ供給しある。タービン1-0-4からの排出洗の残部は、ライン1-0-8を通じ蒸留器(図示せず)へ供給し、次いでタービン8-0を通じ供給される熱をその一部として再循環してもよい。タービン8-0は、主には交流発電機により作られた電気は、(主として合成燃料)で必要とされる動力(例えは合成ガス圧縮及び/または液渦用、及び/または冷却用の動力)の一部をも与える。

本発明方法の特徴は本発明の前段落であ

る。冷凝塔1-4から供給される。ここで、アト・反応器4-2からのアト・反応塔ガス中の未反応ガス、スチームは、その沸騰槽で接触されて、冷水を含み、この冷水は塔底からさくい上げる形で取り出され、ポンプ8-0及びライン8-0を通じ塔1-2の側面設置、すなわち熱交換器8-4におけるアト・反応塔ガスとの間接熱交換、及びそれに続く熱交換器9-2ではアト・反応塔4-2で発生したスチームの熱能を交換、供給される。その水流はなく全体的に液体であることもあり、あるいは部分的に沸騰していることもあるが、ライン5-4を通じ塔1-2の上部の加湿器5-0へ供給される。塔1-2の上部での粗ガスとの接触後に残留する冷水は、ライン9-4を通じ熱交換器8-4へ供給され、ここでそれは、ライン9-8を通じボイラー1-8へ供給されるべき水との熱交換により冷却される。熱交換器8-8からの冷水は、次いで、ライン1-0-0を通じ、ライン8-4の冷水と混合されるように供給され、またライン8-4へ供給される。

ボイラー1-8で発生するスチームはライン1-0-2

2-2は不要であるが、ガス化器への供給空気の一層の圧縮が必要である(例えはコンプレンサー7-2からの圧縮空気の一部を別のコンプレンサーへ供給し、そしてこの別のコンプレンサーがガス化器へ供給される空気を得ること)。

(b) 石炭の代りに重質油原料を使用する。この場合、ガス化器はこれ地で、例えば「エニ」式または「テキサコ」式ガス化器を用いる。

(c) どのようなガス化器または原料が採用されるようとも、メタノールの吸収剤をカラム2-4で使用できる。例えば、エタノールアミン、特にメチルエタノールアミン、安息香酸ジエチル等多く多くの場合活性剤としてあるのは、「ジルホーリン」、ジメチルゼロリド、プロピレンカーボネート、またはポリエチレンブリコールジアセチルのような物理的溶解性等の使用である。これらの、活性カラム2-4の冷水、塔1-2

触媒とされ、また触媒として使用するのが好ましい。その場合、ノコト反応器ガスは強化水素を含むので、酸化室鉛床のような強化水素除去装置が、セラミックボット5.4とP.S.A.装置1.8との間に必要となる。これにより強化水素が同量で除去されるので、残りの強化水素はP.S.A.装置5.8によつて流ガス流5.2中に除去され、また燃焼器6.8、メーピン7.0及びターピン排出流中の許容される量である。

下表は、上記フローレートにより石炭の空気ガス化により得られる原料ガスから日産3.9日トンのアンモニア製造のための合成ガスを作る方法工程のP.S.A.段階についての温度、圧力及び流量を示すものである。

流れ	温度 (°C)	圧力 (絶対パール)	流量 (kg・モル/時)					
			CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Ar
入口	30	3.0	1.3.8	1.14.1.7	1.61.0.5	4.5.0	1.72.1.0	5.5.0
製品	30	2.9.5	0.2	*	1.46.4.2	3.9	4.88.0	3.9.0
流ガス	30	2.5	1.3.6	1.14.1.7	1.46.3	4.1.1	1.23.3.0	1.6.0

\* 製品ガスの二酸化炭素含量は約1 ppm(容量)。

水素回収率は約21%であり、充ガスは約3.5  
BTU/sq ft (1.3 MJ/m<sup>3</sup>) の発熱量を行なむこと  
の热量は、接触燃焼後、コンプレッサー22、  
64及び72に必要とされる動力のほとんどを供  
給する。

## 4. [図面の簡単な説明]

添付図は、石炭と空気との反応、ソフト反応(熱回収式)、P.S.A分離及び動力回収を含む組合  
せ方工程のフローノートである。

石炭ガス化器…1.4、クラバー…2.0  
コンプレッサー…2.2、脱硫カラム…2.4  
加湿器…3.0、ソフト反応器…4.2  
除湿器…4.6、P.S.A装置…5.8  
水素製品流…6.0、P.S.A廃ガス流…6.2  
燃焼器…6.8、タービン…7.0

代理人弁理士湯浅泰=正義  
(外5名)

